

高圧二酸化炭素抽出による発酵エタノール精製プロセスの開発

著者	廣濱 誠也
号	1485
発行年	1993
URL	http://hdl.handle.net/10097/10292

氏 名	廣 濱 誠 也
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 6 年 3 月 16 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 61 年 3 月 東北大学大学院工学研究科材料化学専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	高圧二酸化炭素抽出による発酵エタノール精製 プロセスの開発
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 高橋 信次 東北大学教授 新井 邦夫

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

国内で使用される工業用エタノールの多くは、発酵エタノール水溶液を濃縮した粗留エタノールを海外から輸入し、この中からアルデヒド類、エステル類などの発酵により副生した微量不純物を除去することにより生産されている。しかし、従来の不純物除去プロセスでは、水を抽出剤とした抽出蒸留法を使用しているため、エタノールや水の蒸発潜熱として大きなエネルギーを消費している。従って、この工程の省エネルギー化が望まれている。

本研究では最近注目されている超臨界流体抽出分離技術を用いて、省エネルギー的に微量不純物を抽出除去するプロセスの検討を行なった。不純物の大部分はエタノールに比べて疎水性の物質であるから、疎水性の溶剤を用いて抽出除去することができる。特に溶剤として超臨界流体を用いた場合には、溶剤と溶質の分離におけるエンタルピー変化が小さいので、大幅な省エネルギー効果が期待できる。本研究では常温付近に臨界温度を有し無害で安価な疎水性溶剤である二酸化炭素を溶剤として選定した。

このプロセスの性能を定量的に評価するために、本研究では基礎となる相平衡関係ならびに物質移動速度のデータを実験により求め、それぞれに対する相関法を開発した。これらの相関法に基づき、微量不純物を抽出除去するプロセスの所要エネルギーの検討を実施した。

第2章 発酵エタノールの微量不純物除去と高圧酸化炭素抽出に関する既往の研究

既存の蒸留プロセスとその省エネルギー化技術について調査を行ない、高圧二酸化炭素抽出法を

適用する際の条件や目標を明確にした。次に、超臨界流体抽出法の一般的な原理と特徴について整理し、その設計に必要な超臨界流体と極性物質を含む系の相平衡関係の相関法に関する既往の研究を調査した。また無害、安価の高圧二酸化炭素を溶剤とした発酵エタノール中の微量不純物の除去に関する既往の研究を調査し、次の3つの問題点があることを指摘した。

- 1) プロセスの検討の検討の熱力学的基礎となる二酸化炭素／エタノール／水系相平衡関係は、二酸化炭素の臨界温度以上では実測値が存在するものの、臨界温度以下では実測値の蓄積が不十分であり、設計に使用可能な相関法も無い。
- 2) 抽出条件の決定に必要な二酸化炭素／エタノール／水／微量不純物系相平衡関係の実測値は皆無であり、相関法の検討例も無い。
- 3) 抽出塔の設計に必要な、微量不純物の抽出に於ける物質移動速度の実測値は皆無であり、相関法の検討例も無い。

第3章 二酸化炭素／エタノール／水系相平衡関係の測定ならびに相関

高圧二酸化炭素を用いた不純物抽出プロセスの設計において、熱力学基礎となる二酸化炭素／エタノール系、二酸化炭素／エタノール／水系の相平衡関係を測定した。測定は、従来実測値が少なかった二酸化炭素の臨界温度より低温度域で、想定される抽出条件と溶剤／溶質分離条件において実施した。このうち、抽出条件では臨界温度以上での文献値に比べて、エタノールの溶解度は若干減るものの、エタノール／水の分離係数は高くなる傾向が見られた。

得られた実測値を相関するために、高圧二酸化炭素の密度を設計に十分な精度で推算可能なPatel-Teja式に対して、平衡組成の相関精度が高い密度依存局所組成混合則を適用して、相平衡の相関モデルを導出した。このモデルは、各2成分系の相平衡関係を精度良く相関できたが、2成分系の相関精度を高く維持したまま、3成分系相平衡関係を設計に十分な精度で相関するには至らなかった。本研究では、2成分系混合物中へ第3成分を添加することにより溶液構造の再編成が生ずるので、局所組成を表すボルツマン因子が第3成分の添加によって変化すると仮定し、第3成分の添加がボルツマン因子に与える影響を表現するために、3成分系固有のパラメータを導入した。このモデルは各2成分系に対する相関精度を高く維持したまま、二酸化炭素／エタノール／水3成分系の相平衡関係を設計に十分な精度で相関できた。

第4章 二酸化炭素／エタノール／水／微量不純物系相平衡の測定ならびに相関

本プロセスの抽出条件等の検討に必要な不可欠な二酸化炭素／エタノール／水／微量不純物系相平衡関係の測定を行なった。測定は想定される抽出条件と溶剤／溶質分離条件において実施した。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) イソアミルアルコール、ジアセチル、酢酸エチルならびにアセトアルデヒドなどの疎水性微量不純物を抽出除去する場合に、蒸留に比べて格段に大きな分離係数が得られることが判明した。
- 2) 本抽出法はメタノールや酢酸などのエタノールよりも親水性の微量不純物を抽出除去すること

は困難である。

3) 溶剤／溶質分離条件における測定結果から、二酸化炭素と疎水性微量不純物の分離係数は二酸化炭素とエタノールの分離係数よりも大きく、分離が容易であることが判明した。

実験データを相関するために、微量有機物に対して無限希釈状態を仮定し、抽残相には活量係数の経験式を、また抽出相にはvan der Waals式から求めたフガシチー係数式を適用することにより、単純な経験的モデルを開発した。このモデルを用いて抽出条件における分野係数を比較的精度良く相関することができた。

第5章 ペンチプラントによる実証試験と抽出塔内における物質移動速度の検討

ベンチプラントの運転を行ない、高圧二酸化炭素により発酵エタノール中の微量不純物を抽出除去可能であることを実証し、その際の物質移動速度の検討を行なった。建設したベンチプラントの処理量は約5 kg/hrであり、抽出塔は内径約25mm高さ3 mの充填塔（ランシヒリング）とした。運転の結果、以下の知見が得られた。

- 1) 液体または超臨界二酸化炭素を溶剤とする抽出では、エタノール水溶液から微量のアセトアルデヒド、酢酸エチル、イソアミルアルコールならびにメチルエチルケトンを効果的に除去することができた。
- 2) n-プロパノールを除去するには大きな溶剤比が必要であり、本抽出法による除去は実用的でないと考えられた。
- 3) 微量不純物の抽出の際、無視できない量のエタノールも溶剤中へ溶解する。本研究では抽液と少量の水とを向流接触させることにより、このエタノールを比較的容易に水中へ回収することができた。

また、実験結果からいくつかの成分に対して物質移動単位相当高さ（HTU）を決定した結果、以下の知見が得られた。

- 4) 重液相（抽残相）を連続相とした場合の方が、軽液相（抽出相）を連続相とした場合よりも、HTUが小さくなることを見いだした。これは重液相を連続相とした場合には分散相のスリップ速度が小さく、その結果分散相のホールドアップが大きくなるので抽出相／抽残相間の接触面積が大きくなるためと考えられた。
- 5) Seibert-Fair の液滴モデルによるHTUの推算値は、本研究で求めたHTUの値と比較的良好に一致した。

第6章 プロセスの概念設計と所要エネルギーの試算

n-プロパノールまでも除去する場合を想定して、高圧二酸化炭素を実際のプロセスに組み込む方法について考察した。高圧二酸化炭素抽出と蒸留法とを組み合わせ、抽出塔の原料供給位置よりも上の部分に蒸留塔からのサイドカットを供給する方法を提案した。

前章までに開発した相関法を用いて、このプロセスの概念設計を実施し、エクセルギー消費量を試算した。その結果、本プロセスでは希釈水の量が従来法の約3分の1で済み、エタノール濃縮工

程の負荷が軽減されることなどから、エクセルギー消費量は従来法より少なくて済むことを見いだした。また、本プロセスは高压容器を使用するものの、プロセスが単純なことなどから、設備費は従来法と同程度で済むことが判明した。

第7章 総 括

不純物の高压二酸化炭素抽出による発酵エタノール精製プロセスの性能を定量的に評価するために、本研究では基礎となる相平衡関係ならびに物質移動速度のデータを実験により求め、それぞれに対する相関法を開発した。これらの相関法に基づき、本プロセスの概念設計を行なった結果、その所要エクセルギーは従来法より少なくて済み、設備費は従来法と同程度で済むことを見いだした。

審 査 結 果 の 要 旨

従来の蒸留法による発酵エタノールの分離精製プロセスの省エネルギー化はかなり進んでいるが、蒸留に費やされる蒸発潜熱は極めて大きく、依然として理論所要エネルギーとの隔たりは大きく、これ以上のエネルギー回収は経済的に困難な状態にある。特に、発酵エタノール中に含まれる微量不純物の除去に要するエネルギーは現状でもエタノールの濃縮工程の50%にも及び、この不純物除去工程の蒸留法に替わる新しい省エネルギー的分離法の開発が望まれている。これに対して、近年注目を集めている超臨界流体抽出プロセスは、溶剤と溶質を分離する際の溶剤のエンタルピー変化が小さいので、従来の蒸留法に比べて消費エネルギーの大幅な削減が期待できる他、液体抽出に較べても抽出速度が大きいなどの利点がある。

本論文は、高圧二酸化炭素を抽出溶剤とした発酵エタノール中からの微量不純物の分離プロセスの開発を目的したもので、全7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では本研究に関連した既往の研究を整理し、その問題点を明確にしている。すなわち、本プロセス開発に必要な不可欠な基礎データである二酸化炭素／エタノール／水／微量不純物系の相平衡関係や物質移動速度の実測値が皆無であり、データの蓄積とその相関法の確立の必要性を指摘している。

第3章では、二酸化炭素／エタノール／水の3成分系相平衡関係を、従来、実測値が少なかった二酸化炭素の亜臨界領域で測定し、これらの実測データを基に亜臨界領域から超臨界領域までに適用できる工学的物性推算法を提案している。すなわち、本プロセス開発に必要な本系の相平衡やエンタルピー等の種々の熱力学的物性値を推算し得る状態方程式の導出を行っている。本系は、極めて極性の異なる成分を含むため、各純成分及び2成分系のデータのみから本3成分系の挙動を表現することは理論的に困難であることを考慮して、状態方程式を多成分系に適用する際のパラメータに対する新たな混合則を提案している。本混合則は、2成分系溶液中へ極性等の分子特性の大きく異なる第3成分を添加すると既に存在していた溶質－溶媒分子の溶液構造の再編成も生ずると仮定し、局所組成を支配する2分子間相互作用に第3成分の影響を組み込んだ半経験的なものである。

本方法により、各2成分系に対する相関精度を高く維持したまま、二酸化炭素／エタノール／水3成分系の各種熱力学物性を設計に十分な精度で相関できることを示している。

第4章では本プロセスの抽出及び溶媒回収条件の検討に必要な二酸化炭素／エタノール／水／微量不純物系相平衡関係の測定を行い、疎水性微量不純物の分離係数が蒸留に比べて格段に大きいことを明かにしている。さらに、分離係数の相関式として、微量不純物に対して無限希釈状態を仮定し、抽残相に溶液モデルを、また抽出相には状態方程式を適用することにより、単純な半経験的式を提案している。

第5章ではベンチプラントの運転を行ない、高圧二酸化炭素による疎水性不純物の抽出除去を検討している。その結果、*n*-プロパノール以外の疎水性不純物は比較的小さい溶剤比で除去が可能であることを実証している。また、抽出における物質移動速度の解析を行い、移動単位数当たりの

抽出塔高さ，HTUの評価法を提案している。

第6章ではn-プロパノール除去はエタノール濃縮蒸留塔からのサイドカットを抽出塔にリサイクルすることにより，除去できることを確認し，精製アルコールの製品規格を満たすプロセスを構築し，本プロセスの基本設計を行っている。その結果，本プロセスは設備費を従来法と同程度に抑え，エクセルギー消費量を従来法の約2/3に削減可能であることを示している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は，高圧二酸化炭素抽出による発酵エタノールからの不純物の除去を定量的に評価する方法を確立し，従来の蒸留プロセスに替わる新規な不純物除去プロセスを開発したもので，化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。